

4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИИ

УДК 544.72

Оригинальная статья

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГАЛОГЕНА НА АДсорбЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ АРИЛГАЛОГЕНИДОВ НА КЛАСТЕРАХ ПАЛЛАДИЯ

Е.С. Бахвалова¹, А.В. Быков², Л.Ж. Никошвили², L. Kiwi-Minsker¹

¹ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170100, Россия, Тверь, ул. Желябова, 33

²ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

170026, Россия, Тверь, наб. А. Никитина, 22

nlinda@science.tver.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.646

Аннотация. В данной работе методом теории функционала плотности проведен расчет энергий адсорбции бензольного кольца на маленьких кластерах Pd^0 (состоящих из четырех или девяти атомов). Показано, что адсорбция бензола на кластерах палладия ведет к заметному выигрышу системы в энергии: -146 кДж/моль в случае Pd_4 и -117 кДж/моль в случае Pd_9 . Кроме того, для системы $Pd_4 * C_6H_6$ рассчитаны энергии адсорбции хлор-, бром- и йоданизола. Показано, что адсорбция йоданизола, характеризующаяся наибольшим выигрышем системы в энергии (-278 кДж/моль), происходит диссоциативно и безактивационно, что принципиально отличает его от хлор- и броманизола. Полученные данные могут использоваться для объяснения различий в поведении катализаторов на основе сверхсшитого полистирола в реакциях кросс-сочетания различных арилгалогенидов с фенилбороновой кислотой, а также того факта, что арилийодиды могут провоцировать образование гомогенных форм палладия.

Ключевые слова: палладий, кластеры, арилгалогениды, кросс-сочетание Сузуки, теория функционала плотности.

1. Введение

В настоящее время известно, что катализ переходными металлами – динамическое явление, то есть во время реакции катализатор испытывает химические превращения и каталитически активные частицы могут легко пересечь границу между молекулярным и наноразмерным катализом [1–3]. Механистические идеи в этой области привели к открытию концепции катализа «коктейльного» типа [4–6], преимущество которых состоит в том, что они могут инициироваться практически любым источником металла, а из нескольких форм металла-катализатора, содержащихся в растворе, как минимум одна будет активна. В то же время динамическая природа осложняет разработку каталитических систем [4], так как необходимо глубокое понимание структуры активных центров, знание состояния покоя катализатора и путей его дезактивации, а также факторов и условий, которые активируют и дезактивируют систему.

В реакциях кросс-сочетания хорошо изучено и описано явление вымывания металла-катализатора Pd [7], и имеются экспериментальные

свидетельства в пользу того, что каталитическая активность обусловлена гомогенными формами палладия [8]. При этом, наряду с вымыванием Pd с поверхности наночастиц (НЧ), в ходе реакции возможно *in situ* образование твердой фазы Pd^0 . Наличие и концентрация лигандов-стабилизаторов, в роли которых могут выступать молекулы растворителя, а также галогенид-анионы, образованные на стадии окислительного присоединения, и условия проведения реакции определяют скорость вымывания/осаждения Pd , а также относительную скорость кросс-сочетания и побочного процесса – гомосочетания [7]. На рис. 1 представлена упрощенная схема процесса кросс-сочетания на примере реакции Сузуки между арилгалогенидами и арилбороновыми кислотами.

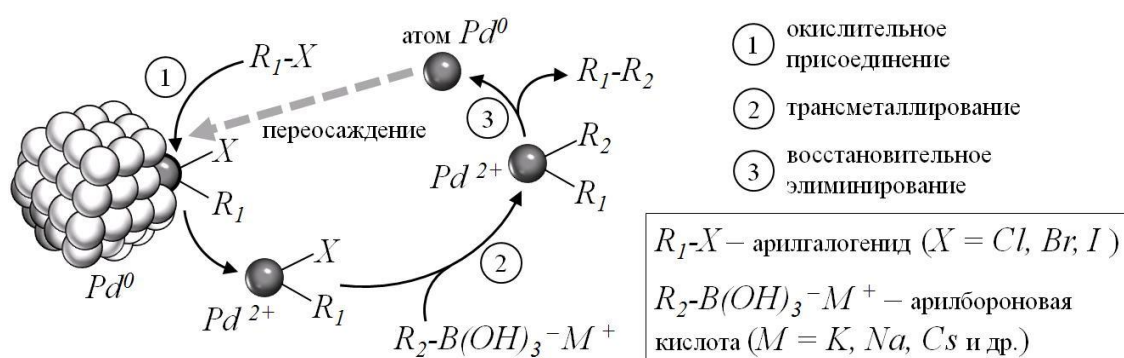


Рис. 1. Упрощенная схема реакции кросс-сочетания Сузуки в присутствии НЧ Pd .

Ранее для реакции кросс-сочетания Сузуки 4-броманизола (4- $BrAn$) и фенилбороновой кислоты (ФБК) было показано, что на поверхности катализаторов, синтезированных методом импрегнации соединений палладия в матрицу сверхсшитого полистирола (СПС), образуются небольшие кластеры Pd_n ($n \leq 13$) [9]. Известно, что СПС – эффективная стабилизирующая среда для НЧ Pd , являющихся источниками каталитически активных форм [10], однако роль небольших кластеров Pd_n до сих пор неясна: обладают ли они реакционной способностью, служат ли «депо» активного металла или представляют собой инертный компонент системы Pd /СПС.

Чтобы ответить на эти вопросы, сначала необходимо определить силу взаимодействия между небольшими кластерами Pd_n и ароматическими кольцами СПС, а также между кластерами палладия и арилгалогенидами – соединениями, переводящими палладий в активную форму в реакции Сузуки. В ходе исследований поведения Pd^0 /СПС, содержащего НЧ палладия диаметром $8,2 \pm 2,4$ нм, в реакции Сузуки между ФБК и различными арилгалогенидами (4-йоданизолом (4- IAn), 4- $BrAn$ и 4-хлоранизолом (4- $ClAn$)) было обнаружено [11], что в присутствии 4- IAn катализатор проявляет высокую скорость кросс-сочетания в

начальный момент времени, но реакция сильнее тормозится (конверсия 4-*IAn* составляет порядка 95%), чем в случае 4-*BrAn*. 4-*ClAn* обладает наименьшей реакционной способностью (конверсия менее 3%). Наиболее высокая степень превращения наблюдается для 4-*BrAn* (99,8%). Однако в условиях конкурирующих субстратов 4-*IAn* обладает преимуществом по сравнению с 4-*BrAn* и вступает в реакцию более активно. Интересно также, что одновременное присутствие в реакционной смеси 4-*BrAn* и 4-*IAn* позволяет в десятки раз сократить общее время реакции.

В рамках данной работы методом теории функционала плотности (ТФП) впервые были проведены расчеты, позволяющие объяснить возможные причины различного поведения арилгалогенидов в реакции кросс-сочетания Сузуки в присутствии Pd^0 /СПС. Важно отметить, что на данном этапе исследований для предварительной оценки влияния ароматической матрицы СПС на энергии адсорбции арилгалогенидов на кластерах палладия Pd_n ($n=4$ или 9) вместо СПС использовался его мономер (бензол). Известно, что кластеры благородных металлов, иммобилизованные в полимерах, слишком велики, чтобы их можно было исследовать с помощью расчетов по «первому принципу», поэтому замена полимеров их мономерами является распространенным приемом [12].

2. Экспериментальная часть

Расчеты выполнены в программном пакете Orca 4.2.1 [13, 14] на уровне ТФП с применением обменно-корреляционного функционала BP (Becke, Perdew). Для учета релятивистских эффектов применена аппроксимация нулевого порядка (ZORA). Для всех элементов были применены адаптированные для ZORA полноэлектронные валентнорасщепленные трехэкспоненциальные базисные наборы ZORA-def2-TZVP [15] с набором поляризационных функций. В процессе каждой оптимизации всей структуре было разрешено релаксировать. По результатам предварительных расчетов обнаружено, что основным электронным состоянием кластеров Pd_4 и Pd_9 является триплет, поэтому использован неограниченный по спину метод расчета.

Расчет энергий адсорбции E_{ad} проводился по формуле:

$$E_{ad} = E_{comp} - E_A - E_B - E_C,$$

где E_{comp} – энергия адсорбционного комплекса, E_A – энергия кластера металла, E_B – энергия бензола, E_C – энергия арилгалогенида соответственно.

3. Результаты и их обсуждение

Результаты расчетов энергий адсорбции представлены в Таблице 1.

Из представленных данных видно, что адсорбция свободного кластера Pd_4 на бензольном кольце СПС приводит к значительному выигрышу системы в энергии ($E_{ad} = -146$ кДж/моль) и позволяет предполагать малую мобильность таких кластеров в полимере. Адсорбция того же кластера на 4-*BrAn* завершается двухточечной адсорбцией, и наблюдаемая энергия адсорбции также значительна ($E_{ad} = -117$ кДж/моль). Однако адсорбция того же 4-*BrAn* на кластере Pd_4 , уже адсорбированном на бензольном кольце, приводит к снижению энергии адсорбции до -51 кДж/моль, что позволяет предположить различную каталитическую активность свободного и адсорбированного кластеров в реакциях кросс-сочетания. При этом увеличение размера кластера приводит к уменьшению энергии адсорбции 4-*BrAn* (см. Таблицу 1 и рис. 2). Действительно, на основе ранее полученных экспериментальных данных было сделано предположение, что именно НЧ, а не кластеры являются источниками каталитически активных форм палладия *in situ* [9].

Таблица 1. Значения энергии адсорбции

Система	$E_{адс}$, кДж/моль
$Pd_4 + C_6H_6 \rightarrow Pd_4 * C_6H_6$	-146
$Pd_4 + 4-BrAn \rightarrow Pd_4 * 4-BrAn$	-117
$Pd_9 + 4-BrAn \rightarrow Pd_9 * 4-BrAn$	-85
$Pd_4 * C_6H_6 + 4-BrAn \rightarrow Pd_4 * C_6H_6 * 4-BrAn$	-51
$Pd_4 * C_6H_6 + 4-ClAn \rightarrow Pd_4 * C_6H_6 * 4-ClAn$	-46
$Pd_4 * C_6H_6 + 4-IAn \rightarrow Pd_4 * C_6H_6 * 4-IAn^a)$	-278

^{a)} диссоциативная химическая адсорбция

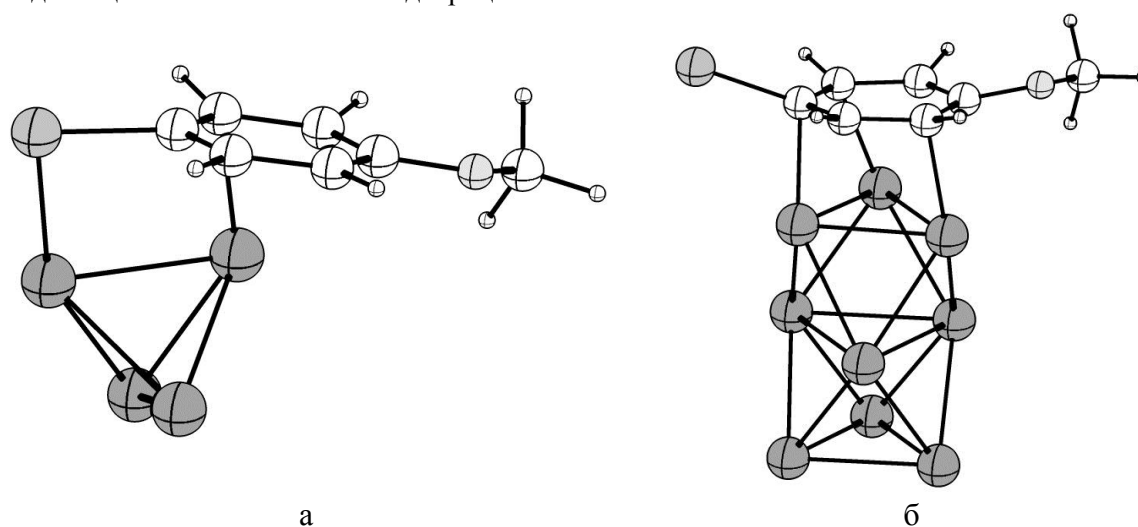


Рис. 2. а – геометрия адсорбционного комплекса $Pd_4 * 4-BrAn$, б – геометрия адсорбционного комплекса $Pd_9 * 4-BrAn$.

Кроме того, адсорбция 4-BrAn на $Pd_4 * C_6H_6$ приводит к удлинению связи C-Br на 1,8 % (см. рис. 3).

Адсорбция 4-ClAn на $Pd_4 * C_6H_6$ происходит аналогичным образом, однако наблюдается несколько более низкая энергия адсорбции. При этом удлинение связи C-Cl в молекуле 4-ClAn составляет 1,3 %.

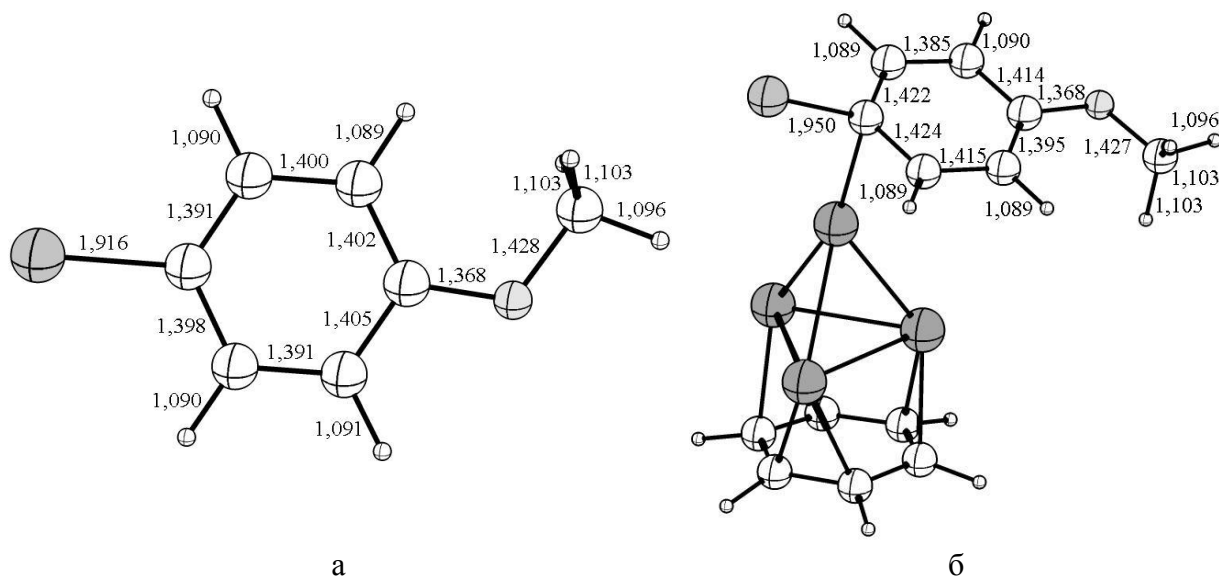


Рис. 3. а – длины связей в молекуле 4-BrAn, б – длины связей в адсорбционном комплексе $Pd_4 * C_6H_6 * 4-BrAn$.

В случае 4-IAn наблюдается его безактивационная диссоциативная адсорбция на $Pd_4 * C_6H_6$ (-278 кДж/моль) с разрывом связи C-I и встраиванием в нее вершинного атома палладия кластера Pd_4 (см. рис. 4).

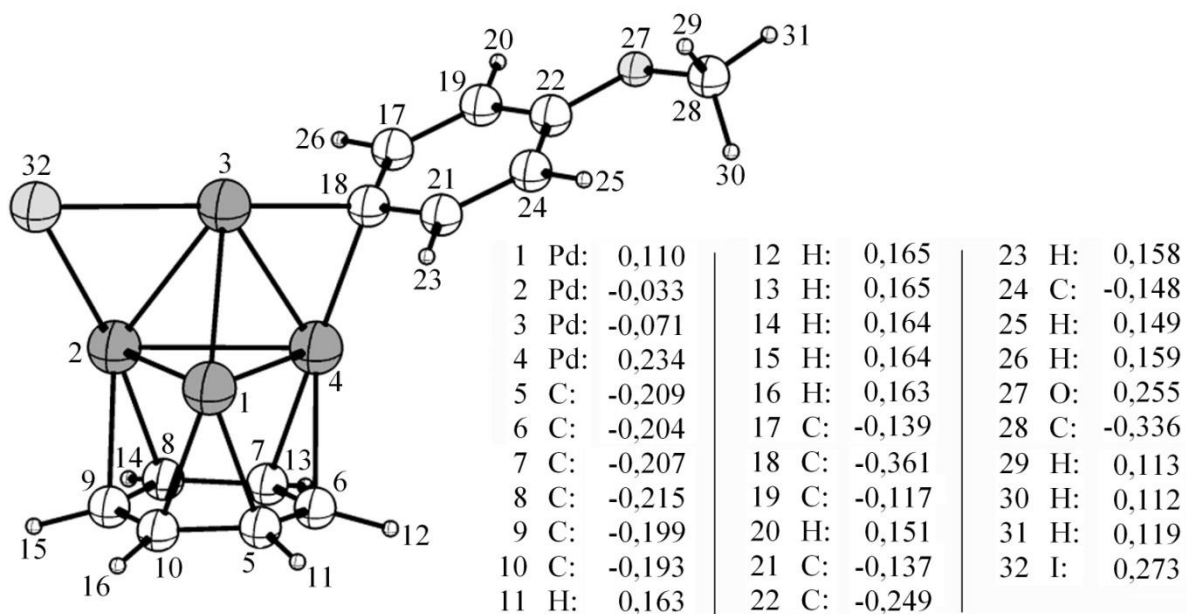


Рис. 4. Геометрия адсорбционного комплекса $Pd_4 * C_6H_6 * 4-IAn$ и заряды по Лёвдину.

Безактивационная диссоциативная адсорбция 4-*IAn*, приводящая, в отличие от 4-*BrAn* и 4-*ClAn*, к образованию промежуточных веществ реакции, объясняет высокую реакционную способность арилйодидов.

Кроме того, встраивание вершинного атома палладия по связи *C-I*, может провоцировать образование гомогенных форм палладия и резкое изменение морфологии катализатора в реакциях кросс-сочетания, что может приводить к необратимой потере его активности. Важно подчеркнуть, что изменение морфологии катализатора (растворение НЧ Pd^0 и его вымывание в раствор или переосаждение палладия на носитель) в реакциях кросс-сочетания распространено [2-6] и является следствием гомогенного механизма таких реакций.

Как было упомянуто, наблюдаемая конверсия 4-*IAn* в реакции с ФБК в присутствии Pd^0 /СПС ниже, чем конверсия 4-*BrAn* [11]. Было сделано предположение, что это связано с более низкой селективностью по продукту кросс-сочетания, что требует дополнительных затрат ФБК и основания (*NaOH*) и приводит к их недостатку при высоких конверсиях 4-*IAn*. Однако в начальный момент времени ФБК и *NaOH* находятся в избытке. Таким образом, естественно предположить, что имеет место дезактивация катализатора Pd^0 /СПС. Если бы дезактивации не происходило, то начальная скорость реакции кросс-сочетания 4-*IAn* и ФБК должна была быть на порядок выше, чем в случае 4-*BrAn*, чего не наблюдалось в реальных каталитических экспериментах [11]. В случае конкурентных субстратов (4-*IAn* плюс 4-*BrAn*) арилйодид, по-видимому, позволяет быстро генерировать «горячие» гомогенные формы палладия, которые затем взаимодействуют с 4-*BrAn* и, таким образом, могут стабилизироваться *in situ*, что, вероятно, способствует быстрому протеканию кросс-сочетания Сузуки до полного исчерпания 4-*IAn*.

4. Заключение

Показано, что среди выбранных арилгалогенидов (4-*ClAn*, 4-*BrAn* и 4-*IAn*) 4-*IAn* взаимодействует с кластером Pd_4 , адсорбированным на бензольном кольце, с наибольшим выигрышем системы в энергии ($E_{ad} = -278$ кДж/моль). При этом безактивационная диссоциативная адсорбция 4-*IAn* на $Pd_4 * C_6H_6$ может объяснить высокую активность арилйодидов в реакции кросс-сочетания Сузуки, а также склонность палладиевых катализаторов к быстрой дезактивации в присутствии арилйодидов в отличие от менее реакционноспособных арилбромидов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-19-00386).

Библиографический список:

1. **Trzeciak, A.M.** The role of palladium nanoparticles in catalytic C–C cross-coupling reactions / A.M. Trzeciak, A.W. Augustyniak // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2019. – V. 384. – P. 1-20. DOI: 10.1016/j.ccr.2019.01.008.
2. **Collins, G.** Enhanced catalytic activity of high-index faceted palladium nanoparticles in Suzuki-Miyaura coupling due to efficient leaching mechanism / G. Collins, M. Schmidt, C. O'Dwyer, G. McGlacken, J.D. Holmes // *ACS Catalysis*. – 2014. – V. 4. – I. 9. – P. 3105-3111. DOI: 10.1021/cs5008014.
3. **Vries, J. G. D.** When does catalysis with transition metal complexes turn into catalysis by nanoparticles? / J. G. D. Vries // In book: *Selective nanocatalysts and nanoscience: concepts for heterogeneous and homogeneous catalysis*; ed. by A. Zecchina, S. Bordiga, E. Groppo. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. – Ch. 3. – P. 73-103.
4. **Prima, D. O.** Transition metal 'cocktail'-type catalysis / D.O. Prima, N.S. Kulikovskaya, A.S. Galushko, R.M. Mironenko, V.P. Ananikov // *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. – 2021. – V. 31. – Art. № 100502. – 10 p. DOI: 10.1016/j.cogsc.2021.100502.
5. **Eremin, D.B.** Understanding active species in catalytic transformations: from molecular catalysis to nanoparticles, leaching, «cocktails» of catalysts and dynamic systems / D.B. Eremin, V.P. Ananikov // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2017. – V. 346. – P. 2-19. DOI: 10.1016/j.ccr.2016.12.021.
6. **Polynski, M. V.** Modeling key pathways proposed for the formation and evolution of «cocktail»-type systems in Pd-catalyzed reactions involving ArX reagents / M. V. Polynski, V. P. Ananikov // *ACS Catalysis*. – 2019. – V. 9. – I. 5. – P. 3991-4005. DOI: 10.1021/acscatal.9b00207.
7. **Balcells, D.** Designing Pd and Ni catalysts for cross-coupling reactions by minimizing off-cycle species / D. Balcells, A. Nova // *ACS Catalysis*. – 2018. – V. 8. – I. 4. – P. 3499-3515. DOI: 10.1021/acscatal.8b00230.
8. **Diallo, A. K.** «Homeopathic» catalytic activity and atom-leaching mechanism in Miyaura-Suzuki reactions under ambient conditions with precise dendrimer-stabilized Pd nanoparticles / A.K. Diallo, C. Ornelas, L. Salmon, J.R. Aranzaes, D. Astruc // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2007. – V. 46. – I. 45. – P. 8644-8648. DOI: 10.1002/anie.200703067.
9. **Nemygina, N.** Catalysts of Suzuki cross-coupling based on functionalized hyper-cross-linked polystyrene: influence of precursor nature / N. Nemygina, L. Nikoshvili, A. Bykov et al. // *Organic Process Research & Development*. – 2016. – V. 20. – I. 8. – P. 1453-1460. DOI: 10.1021/acs.oprd.6b00154.
10. **Nikoshvili, L.** Study of deactivation in Suzuki reaction of polymer-stabilized Pd nanocatalysts / L. Nikoshvili, E.S. Bakhvalova, A.V. Bykov et al. // *Processes*. – 2020. – V. 8. – I. 12. – Art. № 1653. – 14 p. DOI: 10.3390/pr8121653.
11. **Бахвалова, Е. С.** Стабилизированные в ароматическом полимерном окружении наночастицы палладия – высокоактивные безлигандные катализаторы кросс-сочетания Сузуки / Е.С. Бахвалова, Л.Ж. Никошвили, В.Г. Матвеева, L. Kiwi-Minsker // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2019. – Вып. 11. – С. 65-73. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.065.
12. **Okumura, M.** DFT calculations of the heterojunction effect for precious metal cluster catalysts / M. Okumura, K. Sakata, K. Tada et al. // In book: *Quantum systems in chemistry and physics. Progress in theoretical chemistry and physics*. – V. 26; ed. by. K Nishikawa, J. Maruani, E. Brändas, G. Delgado-Barrio, P. Piecuch. – Dordrecht: Springer, 2012. – Ch. 19. – P. 363-375. DOI: 10.1007/978-94-007-5297-9_19.
13. **Neese, F.** The ORCA program system / F. Neese // *WIREs Computational Molecular Science*. – 2012. – V. 2. – I. 1. – P. 73-78. DOI: 10.1002/wcms.81.
14. **Neese, F.** Software update: the ORCA program system, version 4.0 / F. Neese // *WIREs Computational Molecular Science*. – 2017. – V. 8. – I. 1. – Art. № e1327. – 6 p. DOI: 10.1002/wcms.1327.
15. **Weigend, F.** Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: design and assessment of accuracy / F. Weigend, R. Ahlrichs // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2005. – V. 7. – I. 18. – P. 3297-3305. DOI: 10.1039/B508541A.

References:

1. Trzeciak A.M., Augustyniak A.W. The role of palladium nanoparticles in catalytic C–C cross-coupling reactions, *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, vol. 384, pp. 1-20. DOI: 10.1016/j.ccr.2019.01.008.
2. Collins G., Schmidt M., O'Dwyer C., McGlacken G., Holmes J.D. Enhanced catalytic activity of high-index faceted palladium nanoparticles in Suzuki-Miyaura coupling due to efficient leaching mechanism, *ACS Catalysis*, 2014, vol. 4, issue 9, pp. 3105-3111. DOI: 10.1021/cs5008014.

3. Vries J. G. D. When does catalysis with transition metal complexes turn into catalysis by nanoparticles?, *Selective nanocatalysts and nanoscience: concepts for heterogeneous and homogeneous catalysis*, ed. by A. Zecchina, S. Bordiga, E. Groppo. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011, chapter 3, pp. 73-103.
4. Prima D. O., N.S. Kulikovskaya, A.S. Galushko, R.M. Mironenko, V.P. Ananikov Transition metal ‘cocktail’-type catalysis, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2021, vol. 31, art. no. 100502, 10 p. DOI: 10.1016/j.cogsc.2021.100502.
5. Eremin D.B., Ananikov V.P. Understanding active species in catalytic transformations: from molecular catalysis to nanoparticles, leaching, «cocktails» of catalysts and dynamic systems, *Coordination Chemistry Reviews*, 2017, vol. 346, pp. 2-19. DOI: 10.1016/j.ccr.2016.12.021.
6. Polynski M. V., Ananikov V.P. Modeling key pathways proposed for the formation and evolution of «cocktail»-type systems in *Pd*-catalyzed reactions involving *ArX* reagents, *ACS Catalysis*, 2019, vol. 9, issue 5, pp. 3991-4005. DOI: 10.1021/acscatal.9b00207.
7. Balcells D., Nova A. Designing *Pd* and *Ni* catalysts for cross-coupling reactions by minimizing off-cycle species, *ACS Catalysis*, 2018, vol. 8, issue 4, pp. 3499-3515. DOI: 10.1021/acscatal.8b00230.
8. Diallo A. K., Ornelas C., Salmon L., Aranzaes J.R., Astruc D. «Homeopathic» catalytic activity and atom-leaching mechanism in Miyaura-Suzuki reactions under ambient conditions with precise dendrimer-stabilized *Pd* nanoparticles, *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, vol. 46, issue 45, pp. 8644-8648. DOI: 10.1002/anie.200703067.
9. Nemygina N., Nikoshvili L., Bykov A. et al. Catalysts of Suzuki cross-coupling based on functionalized hyper-cross-linked polystyrene: influence of precursor nature, *Organic Process Research & Development*, 2016, vol. 20, issue 8, pp. 1453-1460. DOI: 10.1021/acs.oprd.6b00154.
10. Nikoshvili L., Bakhvalova E.S., Bykov A.V. et al. Study of deactivation in Suzuki reaction of polymer-stabilized *Pd* nanocatalysts, *Processes*, 2020, vol. 8, issue 12, art. no. 1653, 14 p. DOI: 10.3390/pr8121653.
11. Bakhvalova E.S., Nikoshvili L.Zh., Matveeva V.G. et al. Stabilizirovannye v aromaticheskom polimernom okruzenii nanochastitsy palladiya – vysokoaktivnye bezligandnye katalizatory kross-sochetaniya Suzuki [Palladium nanoparticles stabilized in aromatic polymeric environment – highly active ligandless catalysts of Suzuki cross-coupling], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2019, issue 11, pp. 65-73. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.065. (In Russian).
12. Okumura M., Sakata K., Tada K. et al. DFT calculations of the heterojunction effect for precious metal cluster catalysts, *Quantum systems in chemistry and physics. Progress in theoretical chemistry and physics*, vol. 26, ed. by K. Nishikawa, J. Maruani, E. Brändas, G. Delgado-Barrio, P. Piecuch. Dordrecht, Springer, 2012, chapter 19, pp. 363-375. DOI: 10.1007/978-94-007-5297-9_19.
13. Neese F. The ORCA program system, *WIREs Computational Molecular Science*, 2012, vol. 2, issue 1, pp. 73-78. DOI: 10.1002/wcms.81.
14. Neese F. Software update: the ORCA program system, version 4.0, *WIREs Computational Molecular Science*, 2017, vol. 8, issue 1, art. no. e1327, 6 p. DOI: 10.1002/wcms.1327.
15. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for *H* to *Rn*: design and assessment of accuracy, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005, vol. 7, issue 18, pp. 3297-3305. DOI: 10.1039/B508541A.

Original paper

INFLUENCE OF HALOGEN NATURE ON THE ADSORPTION ABILITY OF ARYL HALIDES ON PALLADIUM CLUSTERS

E.S. Bakhvalova¹, A.V. Bykov², L.Zh. Nikoshvili², L. Kiwi-Minsker¹

¹Tver State University, Tver, Russia

²Tver State Technical University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.646

Abstract: In this paper, the density functional theory calculations were carried out in order to find the adsorption energies of a benzene ring on small *Pd*⁰ clusters consisting of four or nine atoms. The adsorption of benzene on palladium clusters was found to result in a noticeable energy gain of the system: –146 kJ/mol in the case of *Pd*₄, and –117 kJ/mol in the case of *Pd*₉. The adsorption energies of chloro-, bromo- and iodoanisole on *Pd*₄ * *C*₆*H*₆ were also calculated. The adsorption of

iodoanisole was characterized by the highest energy gain of the system (-278 kJ/mol) and occurred dissociatively without activation, that fundamentally distinguished it from chloro- and bromoanisole. The data obtained can be used to explain the differences in the behavior of catalysts based on hyper-cross-linked polystyrene in cross-coupling reactions of various aryl halides and phenylboronic acid, and also the fact that aryl iodides can favor the formation of homogeneous forms of palladium.

Keywords: palladium, clusters, aryl halides, Suzuki cross-coupling, density functional theory.

Бахвалова Елена Сергеевна – аспирант, НОЦ «Региональный технологический центр», ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Быков Алексей Владимирович – к.х.н., доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

Никошвили Линда Жановна – к.х.н., доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

Kiwi-Minsker Lioubov (Киви Любовь Львовна) – д.х.н., профессор, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Elena S. Bakhvalova – postgraduate student, Regional Technological Centre, Tver State University

Alexey V. Bykov – Ph. D., Docent, Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University

Linda Zh. Nikoshvili – Ph. D., Docent, Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University

Lioubov Kiwi-Minsker – Dr. Sc., Professor, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 12.08.2021; после рецензирования/revised: 29.08.2021; принята/accepted 06.09.2021.